

蜘蛛抱蛋根茎中的甾体皂甙

陈昌祥 周俊

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

摘要 从蜘蛛抱蛋(*Aspidistra elatior* Bl.)根茎的甲醇提取物中分离得两个甾体皂甙。经波谱解析及化学降解证明其化学结构分别为薯蓣皂甙元-3-O- $[\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 2)]- $[\beta$ -D-木吡喃糖基(1 \rightarrow 3)]- β -D-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 4)- β -D-半乳吡喃糖甙(即蜘蛛抱蛋甙 aspidistrin)及新静诺特皂甙元-3-O- $[\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 2)]- $[\beta$ -D-木吡喃糖基(1 \rightarrow 3)]- β -D-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 4)- β -D-半乳吡喃糖甙,后者为一新甙,命名为新蜘蛛抱蛋甙 reoaspidistrin。

关键词 百合科, 蜘蛛抱蛋, 甾体皂甙, 新蜘蛛抱蛋甙

STEROIDAL SAPONINS FROM ASPIDISTRA ELATIOR

CHEN Chang-Xiang, ZHOU Jun

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract Two steroidal saponins were isolated from the rhizome of *Aspidistra elatior*. On the basis of detailed chemical and spectroscopic evidence, their structures were elucidated to be diosgenin-3-O- $[\beta$ -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)]- $[\beta$ -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 3)]- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 4)- β -D-galactopyranoside(aspidistrin) and neobotogenin-3-O- $[\beta$ -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)]- $[\beta$ -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 3)]- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 4)- β -D-galactopyranoside respectively. The latter is new steroidal saponin and named a neoaspidistrin.

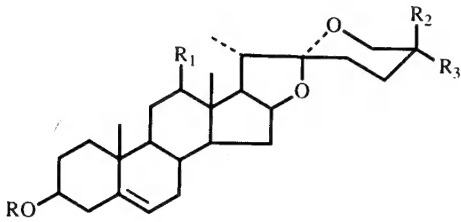
Key words Liliaceae, *Aspidistra elatior*, Steroidal saponin, Neoaspidistrin

蜘蛛抱蛋(*Aspidistra elatior* Bl.)亦称蛇退,系百合科(Liliaceae)蜘蛛抱蛋属植物。具有滋阴补肾的功效,民间广泛用于治疗跌打损伤。自1982年以来日本学者对其进行了研究^[1,2],分离到若干甾体皂甙。作者对云南大理产的蜘蛛抱蛋进行了研究,从其根茎的甲醇提取物中分离得到两个甾体皂甙。本文报道我们的研究成果。

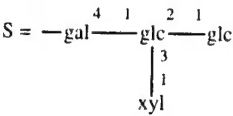
甙A: 为无色针晶。mp 283—286℃(分解)。FAB-MS给出分子式为: $C_{50}H_{80}O_{22}$, ^{13}C NMR(表1)提示其甙元为薯蓣皂甙元(diosgenin),糖部分显示4个端基碳的信号。甙A经酸全水解,所得甙元与已知薯蓣皂甙元 TLC对照, Rf值完全一致,且混合 mp 不下降。酸水解液中和后与已知糖对照纸层析,检查出半乳糖,葡萄糖,木糖,其比例为1:2:1。糖部分的 ^{13}C NMR化学位移值与文献上报蜘蛛抱蛋甙(aspidistrin)糖部分的化学位移值基本一致^[1],其它物理常数也相符。根据以上数据,甙A即为前人从该植物中分离到的蜘蛛抱蛋甙,其结构为薯蓣皂甙元-3-O- $[\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 2)]- $[\beta$ -D-

木吡喃糖基 (1→3)] -β-D-葡萄吡喃糖基 (1→4) -β-D-半乳吡喃糖甙。

甙 B: 为无色针晶, mp 285—289℃ (分解)。FAB-MS 给出分子离子峰为 m/z 1046 (M^+) $C_{50}H_{78}O_{23}$, IR 示有羰基, 螺甾缩酮环, 并提示 C_{25} 为 S 构型 (912) 895 cm^{-1} 。 ^{13}C NMR 谱甙元部分的化学位移与薯蓣皂甙元的化学位移值不同(表 1), C_{25} 位甲基往高场位移到 $\delta 16.05$ 说明 C_{25} 应为 S 构型与 IR 提示一致。 C_{12} 位消失, 在 $\delta 213.06$ 出现一个季碳信号, 提示 C_{12} 位存在羰基, 而 C_{11} 和 C_{13} 位分别低场位移 15.59 和 14.58 ppm 达到 $\delta 37.19$ 及 55.16, 进一步证明 C_{12} 位存在羰基。 据此推测甙元为新静诺特皂甙元(neobotogenin)。



| | R | R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|----------------|---|----------------|-----------------|-----------------|
| diosgenin | H | H | H | CH ₃ |
| aspidistrin | S | H | H | CH ₃ |
| neobotogenin | H | =O | CH ₃ | H |
| neoaspidistrin | S | =O | CH ₃ | H |



甙 B 经酸全水解所得甙元的 ^1H NMR, ^{13}C NMR 和其它物理常数与文献值一致^[3]。故甙元为新静诺特皂甙元。水解液中和后纸层析检出木糖, 葡萄糖和半乳糖, 其比例为 1 : 2 : 1。甙 B 糖部分的 ^{13}C NMR 化学位移值与前述甙 A 和 aspidistrin 糖部分的化学位移值一致。FAB-MS 给出的主要碎片离子峰为 m/z 883($M-\text{glc}$) $^+$, 913($M-\text{xyl}$) $^+$, 573($M-2\text{glc}-\text{xyl}$) $^+$, 进一步证明糖的连接顺序与上述两个皂甙一致。故甙 B 的化学结构为: 新静诺特皂甙元-3-O-[β-D-葡萄吡喃糖基 (1→2)]-[β-D-木吡喃糖基 (1→3)]-β-D-葡萄吡喃糖基 (1→4)-β-D-半乳吡喃糖甙。该甙为一新的甾体皂甙, 命名为新蜘蛛抱蛋甙(neoaspidistrin)。

实验部分

熔点用显微熔点仪测定, 温度未校正。 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 用 Bruker AM-400 超导核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 为溶剂。IR 使用 Perkin-Elmer577 分光光度仪测定, KBr 压片。FAB-MS 使用 VGZAB-HS 质谱仪, EI-MS 使用 Finnegan-4510。硅胶 (100—200 目) 及硅胶 H 为青岛海洋化工厂生产。硅胶薄层析 Kieselgel 60 F_{254} 板 (0.2mm, Merck)。反相柱层析使用 Lichroprorep Rp-8 (40—63 μm , Merck), 显色剂 7%硫酸乙醇液。

大理产蜘蛛抱蛋 1 kg 根茎, 用 MeOH 回流提取 4 次。提取物经硅胶柱层析分离纯化, 用 $\text{CHCl}_3-\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}(8:2:0.1-7:3:0.5)$ 洗脱。再经硅胶 H 柱层析, 用 $\text{CHCl}_3-\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}(8:2:0.1)$ 洗脱得 1.1 g, 该洗脱部分经 Rp-8 反相柱层析纯化, 用 $\text{MOH}-\text{H}_2\text{O}(8.5:1.5, \text{v/v})$ 洗脱得甙 A 0.5g(0.05%)和甙 B 0.3g(0.03%)。

甙 A: mp 283—286℃ (分解) $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$: 3200—3400(OH); ^1H NMR: 5.55(1H, d, $J=7.5\text{Hz}$, xyl C_1-H), 5.19(1H, d, $J=7.9\text{Hz}$, glc C_1-H), 5.14(1H, d, $J=7.9\text{Hz}$, glc C_1-H), 4.86(1H, d, $J=7.56\text{Hz}$ gal C_1-H), 1.14(3H, d, $1=6.8\text{Hz}$ $\text{C}_{21}-\text{H}_3$), 1.08(3H, d, $J=7.0$ $\text{C}_{27}-\text{H}_3$), 0.93(3H, s, $\text{C}_{19}-\text{H}_3$), 0.88(3H, s, $\text{C}_{18}-\text{H}_3$). ^{13}C NMR 见表 1 和 2. FAB-MS m/z : 1032(M^+ , $\text{C}_{50}\text{H}_{80}\text{O}_{22}^+$), 899 $[\text{M}-133(\text{xyl})]^+$, 876 $[\text{M}+\text{Li}-163(\text{glc})]^+$, 584 $[\text{M}+\text{Li}-456(2\text{glc}+\text{xyl})-\text{H}]^+$.

甙 A 的酸水解: 取 A 50mg 溶于 10mL 甲醇中, 加入 4mol/L 盐酸 10mL, 回流水解 4h。加入 10mL 水后回收甲醇, 冷却过滤得甙元。甙元经 MeOH 重结晶, mp 204—205℃, 与已知 diosgenin 混合 mp 204—206℃, TLC 水解液经强碱型 732 离子交换树脂处理后检查糖。纸层析展开剂为正丁醇-苯-吡啶-水(5:1:3.3), 检查出葡萄糖, 木糖, 半乳糖(2:1:1)。

甙 B: mp 285—290℃ (分解) IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3300—3500(OH), 1700(C=O), 980, 912, 895(912>895); ^1H NMR 5.51(1H, d, J=7.6Hz, xyl C₁-H), 5.15(1H, d, J=7.6Hz, glc C₁-H), 5.11(1H, d, J=7.7Hz, glc C₁-H), 4.83(1H, d, J=7.4Hz, gal C₁-H), 1.33(3H, d, J=6.7Hz, C₂₁-H₃), 1.09(3H, s, C₁₈-H₃), 1.073(3H, d, J=7.0Hz, C₂₇-H₃), 0.926(3H, s, C₁₉-H₃), ^{13}C NMR (见表 1 和表 2)。 FAB-MS m/z: M⁺1046(M⁺, C₅₀H₇₈O₂₃⁺), 913[M-133(xyl)]⁺, 883[M-163(glc)]⁺, 750[M-296(glc+xyl)]⁺, 589[M-457(2glc+xyl-H)]⁺, 457[2glc+xyl]⁺。

表 1 甙元部位的 ^{13}C NMR 化学位移

Table 1 ^{13}C NMR chemical shifts of aglycon moieties in pyridine- d_5 (ppm)

| C | diosgenin | aspidistrin | nebotogenin ³ | nebotogenia | neoaspidistrin |
|----|-----------|-------------|--------------------------|-------------|----------------|
| 1 | 37.6 | 37.61 | 36.9 | 36.92 | 37.73 |
| 2 | 30.2 | 30.25 | 31.3 | 31.52 | 30.0 |
| 3 | 78.5 | 78.41 | 71.2 | 71.40 | 78.65 |
| 4 | 39.4 | 39.36 | 42.0 | 42.09 | 39.24 |
| 5 | 141.2 | 141.18 | 140.9 | 140.73 | 141.09 |
| 6 | 121.6 | 121.74 | 121.0 | 121.16 | 121.55 |
| 7 | 32.4 | 32.29 | 31.6 | 31.63 | 31.93 |
| 8 | 32.0 | 31.80 | 30.9 | 31.35 | 31.10 |
| 9 | 50.5 | 50.43 | 52.2 | 52.27 | 52.54 |
| 10 | 37.2 | 37.17 | 37.2 | 37.26 | 37.50 |
| 11 | 21.2 | 21.24 | 37.4 | 37.41 | 37.19 |
| 12 | 40.0 | 40.01 | 213.4 | 213.36 | 213.06 |
| 13 | 40.6 | 40.58 | 54.8 | 54.82 | 55.116 |
| 14 | 56.8 | 56.78 | 56.0 | 56.06 | 56.23 |
| 15 | 32.3 | 32.41 | 31.3 | 31.44 | 31.71 |
| 16 | 81.2 | 81.33 | 79.4 | 79.38 | 79.87 |
| 17 | 63.1 | 62.84 | 53.2 | 53.27 | 54.05 |
| 18 | 16.4 | 16.45 | 15.9 | 15.88 | 16.44 |
| 19 | 19.5 | 19.52 | 19.0 | 19.02 | 18.09 |
| 20 | 42.1 | 42.60 | 42.8 | 42.84 | 43.31 |
| 21 | 15.0 | 14.99 | 13.1 | 13.09 | 13.84 |
| 22 | 109.3 | 109.9 | 109.7 | 109.78 | 110.03 |
| 23 | 31.8 | 31.80 | 26.1 | 26.13 | 26.58 |
| 24 | 29.4 | 29.50 | 25.8 | 25.85 | 26.31 |
| 25 | 30.7 | 30.70 | 27.10 | 27.13 | 27.66 |
| 26 | 67.0 | 65.25 | 65.20 | 65.25 | 65.43 |
| 27 | 17.3 | 17.20 | 16.0 | 16.08 | 16.05 |

甙 B 酸水解: 取甙 B 120mg 溶于 12.5 mL 二氧六烷, 加入 12.5 mL 4mol/L 盐酸回流水解 4h, 加入 13mL 水, 蒸除二氧六烷, 用 CHCl₃ 提取 3 次得提取物 35mg。经硅胶 H 柱层析纯化, 用石油醚-乙酸乙酯(6:4)洗脱, MeOH 重结晶, 得新静诺特皂甙元无色针晶 20mg, mp 205—207℃, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3300—3500(OH), 1700(C=O), 1652(C=C), 950, 912, 895(912>895)。 EI-MS m/z: 428(M⁺, C₂₇H₄₀O₄⁺),

$410(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^+$, $139(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O})^+$, $126(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})^+$. ^{13}C NMR 见表 1, 水解液按甙 A 方法纸层析检出葡萄糖、半乳糖和木糖, 比例为 12 : 1 : 1。

新静诺特皂甙元的乙酰化反应: 5 mg 于醋酐-吡啶常温常法乙酰化, 得乙酰化物 mp 213—215℃, EI-MS m/z : $470(\text{M}^+, \text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_5)$, $139(\text{C}_9\text{H}_5\text{O})^+$ 。

表 2 糖部位的 ^{13}C NMR 化学位移

Table 2 ^{13}C NMR chemical shifts of sugar moieties in pyridine- d_5 (ppm)

| | aspidistrin ⁽¹⁾ | aspidistrin | neoaspidistrin |
|-------|----------------------------|-------------|----------------|
| gal 1 | 102.8 | 102.85 | 102.90 |
| 2 | 73.1 | 73.24 | 73.22 |
| 3 | 75.3 | 75.38 | 75.65 |
| 4 | 79.7 | 79.92 | 79.98 |
| 5 | 76.0 | 76.21 | 76.17 |
| 6 | 60.7 | 60.71 | 60.81 |
| glc 1 | 104.9 | 105.11 | 105.01 |
| 2 | 81.2 | 81.33 | 81.29 |
| 3 | 87.2 | 87.04 | 87.21 |
| 4 | 70.7 | 70.84 | 70.87 |
| 5 | 77.9 | 77.87 | 77.94 |
| 6 | 62.7 | 62.57 | 62.65 |
| glc 1 | 104.9 | 105.01 | 105.01 |
| 2 | 75.1 | 75.15 | 75.17 |
| 3 | 78.6 | 78.69 | 78.65 |
| 4 | 70.5 | 70.54 | 70.54 |
| 5 | 77.5 | 77.63 | 77.61 |
| 6 | 63.1 | 63.05 | 63.06 |
| xyl 1 | 104.7 | 104.84 | 104.77 |
| 2 | 75.6 | 75.62 | 75.42 |
| 3 | 78.6 | 78.41 | 78.27 |
| 4 | 71.3 | 71.18 | 71.30 |
| 5 | 67.2 | 67.37 | 67.35 |

gal: galactose, glc: glucose, xyl: xylose

致谢 连红兵参加部分实验室工作, 波谱测试由本室物理仪器组测定, 植物样品由李恒教授鉴定。

参 考 文 献

- [1] Yasuaki Hiraj, Tenji Konishi, Shuichi Sanada *et al.* Studies on the constituents of *Aspidistra elatior* Blume I. On the steroids of the underground part. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(10): 3476—3484.
- [2] Tenji konishi, Shu Kiyosawa, Junzo Shoji. Studies on the constituents of *Aspidistra elatior* Blume II, On the steroidal glycosides of the leaves (1). *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(4): 1451—1460.
- [3] Elgamal M H A, Bedour M S. Steroidal sapogenins: part X VI—carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of some natural & synthetic steroidal sapogenins. *Indian J Chem*, 1980, 19B: 549—551.